

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 254 891 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
06.11.2002 Bulletin 2002/45

(51) Int Cl.7: **C07C 219/08**(21) Numéro de dépôt: **02290904.8**(22) Date de dépôt: **11.04.2002**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeurs:  
• **Riondel, Alain**  
**57600 Forbach (FR)**  
• **Castellani, Fabrice**  
**57500 Saint-Avoid (FR)**

(30) Priorité: **26.04.2001 FR 0105609**

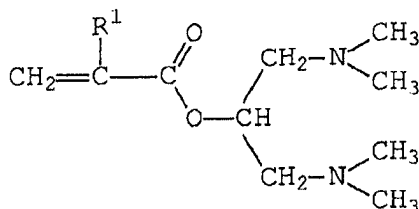
(74) Mandataire: **Rieux, Michel et al**  
**Atofina**  
**D.C.R.D./D.P.I.**  
**4, Cours Michelet,**  
**La Défense 10**  
**92091 Paris la Défense Cedex (FR)**

(71) Demandeur: **Atofina**  
**92800 Puteaux (FR)**

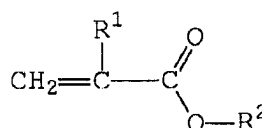
(54) **Procédé de fabrication du (meth) acrylate de-2(diméthylamino)-1-(diméthylaminométhyl) éthyle**

(57) Procédé de fabrication d'un composé (I) suivant lequel on fait réagir un composé de formule (II) avec l'alcool (III).

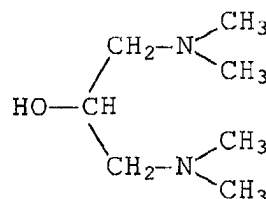
On conduit la réaction avec utilisation de l'oxyde de dibutyl étain comme catalyseur de transestérification.



(I)



(II)



(III)

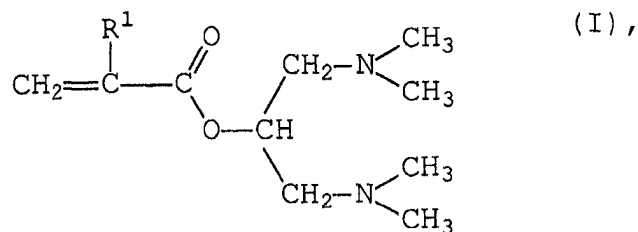
$$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$$

$$\text{R}^2 = \text{reste alkyle linéaire en C}_1\text{-C}_4.$$

EP 1 254 891 A1

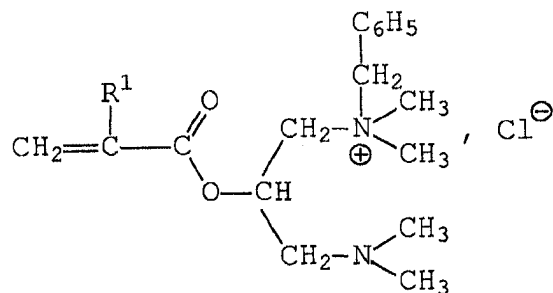
## Description

[0001] La présente invention porte sur un procédé de fabrication des composés de formule (I) :



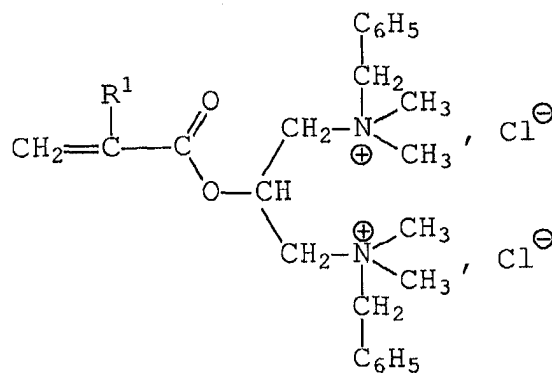
dans laquelle R<sup>1</sup> représente hydrogène ou un groupe méthyle, également désignés dans ce qui suit par les abréviations S-ADAME (pour l'acrylate de 2-(diméthylamino)-1-(diméthylaminométhyl)éthyle) et S-MADAME (pour le méthacrylate de 2-(diméthylamino)-1-(diméthylaminométhyl)éthyle).

[0002] Le S-ADAME et le S-MADAME peuvent être quaternisés sur un ou deux azotes, pour donner, par exemple, avec l'agent quaternisant chlorure de benzyle, les composés respectivement :



(S- (M) ADAMQUAT BZ)

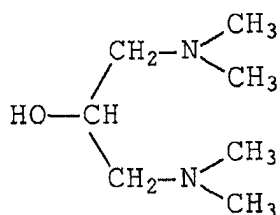
et



(S- (M) -ADAMQUAT 2BZ) .

[0003] Les solutions aqueuses de sels quaternaires ainsi obtenues servent notamment à préparer des polymères destinés à servir de flocculants cationiques dans le traitement des eaux.

[0004] On prépare le S(M)-ADAME en faisant réagir le 1, 3-bis-diméthylamino-2-propanol :



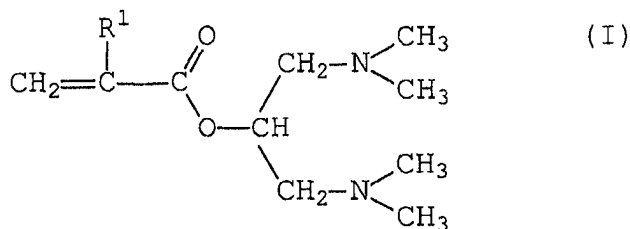
avec l'anhydride (méth)acrylique en présence de triéthylamine, avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique / 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol de 0,5 à 2, à une température de 20 à 100°C, en particulier de 30 à 60°C, pendant un laps de temps de 2 à 10 heures, en présence d'au moins un stabilisant, tel que la phénothiazine, l'éther méthylique de l'hydroquinone, le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et l'hydroquinone, et les mélanges de ces stabilisants, à raison de 200 à 3000 ppm par rapport à la charge. Dans la réaction avec l'anhydride (méth)acrylique, la triéthylamine sert à catalyser la réaction et à piéger l'acide (méth)acrylique formé sous forme de sel. Elle est utilisée généralement à raison de 1 à 2 équivalents molaires par rapport à l'anhydride (méth)acrylique.

**[0005]** Ce procédé n'est cependant pas facilement industrialisable car il génère des quantités importantes de rejets salins issus du piégeage de l'acide acrylique par la triéthylamine.

**[0006]** Egalement, M.A. KORSHONOV, F.N. BONDARYUK, V.S. MIKHLIN, Zh. Org. Khim. 1969 5(11) 1947-1952, ont décrit la synthèse du S-ADAME par transestérification, avec utilisation du titanate de tétrabutyle comme catalyseur. Toutefois, la pureté des produits obtenus par ce procédé est insuffisante.

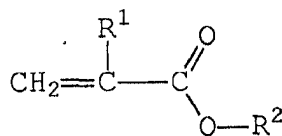
**[0007]** Recherchant un procédé industrialisable pour la préparation des composés de formule (I) avec une plus grande pureté, la Société déposante a découvert que ce double but pouvait, de façon surprenante, être atteint si l'on utilise l'oxyde de dibutyl étain comme catalyseur dans la préparation des composés de formule (I) par transestérification.

**[0008]** La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un composé de formule (I) :

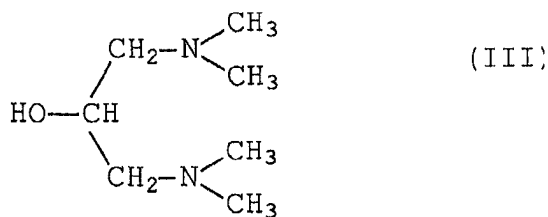


dans laquelle R<sup>1</sup> représente hydrogène ou un reste méthyle, suivant lequel on fait réagir un composé de formule (II) :

(II)



dans laquelle R<sup>2</sup> représente un reste alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, avec l'alcool de formule (III) :



caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec utilisation de l'oxyde de dibutyl étain comme catalyseur de transestérification.

**[0009]** Conformément à différentes caractéristiques préférentielles du procédé selon la présente invention :

- on utilise l'oxyde de dibutyl étain dans une quantité de 0,5% à 5% molaire, en particulier dans une quantité de 1% à 3% molaire par rapport à l'alcool de formule (III) ;
- on conduit la réaction à une température de 110 à 180°C, en particulier de 140 à 160°C ;
- on conduit la réaction avec un rapport molaire (méth)acrylate (II)/alcool (III) de 1,5 à 5, en particulier de 2 à 3 ;
- on utilise le (méth)acrylate de n-butyle comme composé (II) ;
- on conduit la réaction en présence de 500 à 3000 ppm d'au moins un stabilisant par rapport à la charge, le ou les stabilisants étant avantageusement choisis parmi la phénothiazine, le ditert.-butyl hydroxy toluène, l'éther méthylique de l'hydroquinone, la paraphénylènediamine et leurs mélanges en toutes proportions.

**[0010]** Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages indiqués sont en poids sauf indication contraire, et les abréviations suivantes ont été utilisées :

ABU : acrylate de n-butyle  
 DBTO : oxyde de dibutyl étain  
 Zr(acac)<sub>4</sub> : acétyl acétonate de zirconium  
 S-ADAME : acrylate de 2-(diméthylamino)-1-(diméthylaminométhyl)éthyle  
 PTZ : phénothiazine  
 BHT : ditertiobutyl hydroxy toluène

#### EXEMPLE 1 :

**[0011]** Dans un réacteur en verre d'un litre, à double enveloppe, équipé d'une sonde de mesure de température, d'une canne plongeante pour l'introduction de l'air nécessaire à la stabilisation, d'un agitateur mécanique à vitesse variable, d'une colonne adiabatique de type Vigreux surmontée d'une tête de reflux, on charge :

- 154,74 g de 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol ;
- 496,96 g d'ABU ; et
- 0,45 g de PTZ et 0,45 g de BHT comme stabilisants.

**[0012]** On porte le milieu à ébullition sous pression réduite ( $1,66 \times 10^4$  Pa - 166 mbars) et on élimine l'eau par distillation azéotropique avec l'acrylate (il s'agit de l'eau contenue dans les réactifs et, plus particulièrement, dans le 1,3-bis-diméthylamino-2-propanol). Au cours de cette étape, on soutire environ 100 g d'un mélange ABU/H<sub>2</sub>O constitué à plus de 99% d'ABU.

**[0013]** Ensuite, on introduit dans le réacteur 7,91 g de DBTO. La pression est fixée à  $8,1 \times 10^4$  Pa (810 mbars) et la température au cours de la réaction évolue de 145 à 159°C. On régule le soutirage de l'azéotrope ABU/BuOH par une température de consigne en tête de colonne (égale à 117°C).

**[0014]** La réaction est terminée lorsqu'on ne constate plus de formation de butanol en tête de colonne, autrement dit lorsque la température en tête de colonne est égale à celle d'ébullition de l'acrylate de butyle sous  $8,1 \times 10^4$  Pa (810 mbars).

**[0015]** Le S-ADAME est obtenu par distillation sous pression réduite du brut réactionnel. Sa pureté est de 99%.

EXEMPLE 2 (comparatif) :

[0016] On conduit la même expérience qu'à l'Exemple 1, excepté que l'on remplace le DBTO par le  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ .

[0017] La pureté du S-ADAME obtenu par distillation sous pression réduite du brut réactionnel n'excède pas 98%.

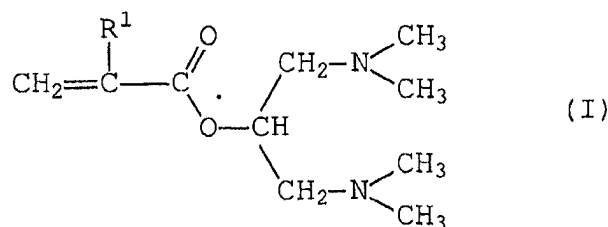
EXEMPLE 3 (comparatif) :

[0018] On conduit la même expérience qu'à l'Exemple 1, excepté que l'on remplace le DBTO par le titanate de n-butyle.

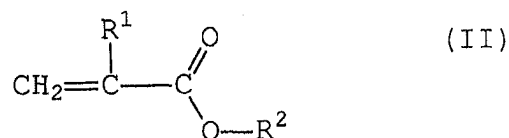
[0019] La pureté du S-ADAME obtenu par distillation sous pression réduite du brut réactionnel n'excède pas 98%.

**Revendications**

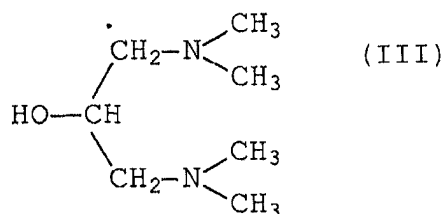
1. Procédé de fabrication d'un composé de formule (I) :



dans laquelle  $\text{R}^1$  représente hydrogène ou un reste méthyle, suivant lequel on fait réagir un composé de formule (II) :



dans laquelle  $\text{R}^2$  représente un reste alkyle linéaire en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , avec l'alcool de formule (III) :



**caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction avec utilisation de l'oxyde de dibutyl étain comme catalyseur de transestérification.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** l'on utilise l'oxyde de dibutyl étain dans une quantité de 0,5% à 5% molaire par rapport à l'alcool de formule (III).

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé par le fait que** l'on utilise l'oxyde de dibutyl étain dans une quantité de 1% à 3% molaire par rapport à l'alcool de formule (III).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction à une température

de 110 à 180°C.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction à une température de 140 à 160°C.

5

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction avec un rapport molaire (méth)acrylate (II)/alcool (III) de 1,5 à 5.

7. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction avec un rapport molaire (méth)acrylate (II)/alcool (III) de 2 à 3.

10

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé par le fait que** l'on utilise le (méth)acrylate de n-butyle comme composé (II).

15

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé par le fait que** l'on conduit la réaction en présence de 500 à 3000 ppm d'au moins un stabilisant par rapport à la charge.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé par le fait que** l'on utilise un stabilisant choisi parmi la phénothiazine, le ditert.-butyl hydroxy toluène, l'éther méthylique de l'hydroquinone, la paraphénylènediamine et leurs mélanges en toutes proportions.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 02 29 0904

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	FR 1 529 000 A (NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT MONOMEROV DLYA SINTETICHESKOGO KAUCH) 15 octobre 1968 (1968-10-15) * page 3; exemples 1,2 *	1-10	C07C219/08
Y	EP 0 663 386 A (ROEHM GMBH) 19 juillet 1995 (1995-07-19) * exemple 7 *	1-10	
Y	DATABASE CA [en ligne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FUJIWARA, KEISUKE ET AL: "Preparation of tetrahydrobenzyl (meth) acrylate" retrieved from STN Database accession no. 124:30604 XP002183646 * abrégé *	1-10	
Y	DATABASE CA [en ligne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKUTA, TATSUSHI ET AL: "Preparation of N-containing heterocyclalkyl (meth) acrylates by transesterification" retrieved from STN Database accession no. 128:204893 XP002183647 * abrégé *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C07C
Y	FR 2 027 225 A (DU PONT) 25 septembre 1970 (1970-09-25) * revendications; exemples 1-3 *	1-10	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 2 septembre 2002	Examineur Freton, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : thèse ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C02)



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 02 29 0904

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	FR 2 707 291 A (ATOCHEM ELF SA) 13 janvier 1995 (1995-01-13) * le document en entier *	1-10	
A	EP 0 420 790 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 3 avril 1991 (1991-04-03) * exemples 1-3 *	1-10	
A	EP 0 281 718 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 septembre 1988 (1988-09-14) * revendications *	1-10	
A	EP 0 930 290 A (CPS CHEM CO INC) 21 juillet 1999 (1999-07-21) * revendications 1,3 *	1-10	
A	DE 30 48 020 A (ROEHM GMBH) 15 juillet 1982 (1982-07-15) * exemples *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>BERLIN</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>2 septembre 2002</b>	Examineur <b>Frelon, D</b>
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0904

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-09-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1529000	A	14-06-1968	AUCUN	
EP 0663386	A	19-07-1995	DE 4401132 A1	20-07-1995
			AT 178880 T	15-04-1999
			CA 2140304 A1	18-07-1995
			DE 59505616 D1	20-05-1999
			EP 0663386 A1	19-07-1995
JP 7238057	A	12-09-1995	AUCUN	
JP 10072433	A	17-03-1998	AUCUN	
FR 2027225	A	25-09-1970	DE 1965308 A1	16-07-1970
			FR 2027225 A5	25-09-1970
			GB 1244576 A	02-09-1971
			NL 6919277 A	30-06-1970
			US 3642877 A	15-02-1972
FR 2707291	A	13-01-1995	FR 2707291 A1	13-01-1995
EP 0420790	A	03-04-1991	CA 2019062 A1	25-03-1991
			EP 0420790 A1	03-04-1991
			JP 2945739 B2	06-09-1999
			JP 3152163 A	28-06-1991
			US 5155148 A	13-10-1992
EP 0281718	A	14-09-1988	FR 2611729 A1	09-09-1988
			AT 80901 T	15-10-1992
			BR 8800850 A	04-10-1988
			DE 3781886 D1	29-10-1992
			DE 3781886 T2	15-04-1993
			EP 0281718 A2	14-09-1988
			ES 2033912 T3	01-04-1993
			US 4940766 A	10-07-1990
EP 0930290	A	21-07-1999	US 5498751 A	12-03-1996
			EP 0930290 A1	21-07-1999
			AT 173246 T	15-11-1998
			AT 192427 T	15-05-2000
			DE 69414516 D1	17-12-1998
			DE 69414516 T2	15-07-1999
			DE 69424320 D1	08-06-2000
			DE 69424320 T2	14-09-2000
			DK 646567 T3	26-07-1999
			EP 0646567 A2	05-04-1995
			EP 0799816 A1	08-10-1997

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0904

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-09-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0930290 A		ES 2127908 T3	01-05-1999
		ES 2146449 T3	01-08-2000
		JP 7082217 A	28-03-1995
		TW 420660 B	01-02-2001
		US 5554785 A	10-09-1996
		US 5606103 A	25-02-1997
DE 3048020 A	15-07-1982	DE 2816516 A1	25-10-1979
		DE 3048020 A1	15-07-1982
		FR 2423482 A1	16-11-1979
		GB 2021101 A ,B	28-11-1979
		IT 1121455 B	02-04-1986
		JP 1300318 C	31-01-1986
		JP 54138513 A	27-10-1979
		JP 60024785 B	14-06-1985
		US 4206143 A	03-06-1980

EPO FORM PC-489

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82